

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭60-29950

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>G 11 B 7/24  
B 41 M 5/26

識別記号

庁内整理番号

B-8421-5D  
6906-2H

⑭ 公開 昭和60年(1985)2月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全25頁)

⑯ 発明の名称 光記録媒体およびその製造方法

⑰ 特 願 昭58-138347

⑱ 出 願 昭58(1983)7月28日

⑲ 発 明 者 黒 岩 顯 彦 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 発 明 者 浅 見 茂 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 発 明 者 青 井 利 樹 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光記録媒体およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 基体上にトラック層を有し、トラック層にパターン状にトラッキング用の溝を有し、溝の底部とトラック層表面との弾性が互いに異なっており、溝の内部またはトラック層表面のいずれかに、記録層が選択的に塗設されていることを特徴とする光記録媒体。
2. 溝の底面が、トラック層底面に連通していない特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。
3. 溝の底面として、基体表面が露出している特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。
4. トラック層表面と溝の底部とのうちの一方が親油性、他方が疎油性である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の光記

録媒体。

5. 親油性が親油性であり、疎油性が疎油性である特許請求の範囲第4項に記載の光記録媒体。
6. 溝の底部が親油性、トラック層表面が疎油性であり、溝の内部に記録層が塗設されている特許請求の範囲第4項または第5項に記載の光記録媒体。
7. 基体が、トラック層形成面に下地層を有する特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載の光記録媒体。
8. 下地層が、親油性であり、かつ溝の底部に露出している特許請求の範囲第7項に記載の光記録媒体。
9. トラック層が、フォトレジストからなる特許請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の光記録媒体。
10. 溝の深さが、0.001~1000μmである特許請求の範囲第1項ないし第9項のいずれかに記載の光記録媒体。

11. トラック層の厚さが、0.001~2000μmである特許請求の範囲第1項ないし第10項のいずれかに記載の光記録媒体。
12. 記録層が、色素または色素の組成物からなる特許請求の範囲第1項ないし第11項のいずれかに記載の光記録媒体。
13. 色素が、記録層中に、単量体の形で含まれるか、重合体の形で含まれるか、あるいは樹脂と結合した形で含まれている特許請求の範囲第12項に記載の光記録媒体。
14. 記録層が、色素の組成物からなり、組成物が樹脂を含む特許請求の範囲第12項または第13項に記載の光記録媒体。
15. 記録層が、色素の組成物からなり、組成物がクエンチャーを含む特許請求の範囲第12項ないし第14項のいずれかに記載の光記録媒体。
16. 色素が、シアニン色素である特許請求の範囲第12項ないし第15項のいずれかに記載の光記録媒体。
17. シアニン色素が、両端に芳香族環が結合

してもよいインドール環を有する特許請求の範囲第16項に記載の光記録媒体。

18. 基体上に、トラック層を有し、トラック層にパターン状にトラッキング用の溝を有し、溝の底部とトラック層表面とのメレ性が互いに異なっており、溝の内部またはトラック層表面のいずれかに、記録層が選択的に塗設されており、トラック層表面上に蓋体を設けてなることを特徴とする光記録媒体。
19. トラック層表面と溝の底部とのうちの一方が親水性、他方が撥水性である特許請求の範囲第18項に記載の光記録媒体。
20. 溝の底部が親水性、トラック層表面が撥水性であり、溝の内部に記録層が塗設されており、トラック層表面に接して蓋体を一体的に接続してなる特許請求の範囲第18項または第19項に記載の光記録媒体。
21. 蓋体と記録層間に空隙がある特許請求の範囲第20項に記載の光記録媒体。
22. 蓋体をとおして書き込みおよび/または

読み出しを行う特許請求の範囲第21項に記載の光記録媒体。

23. 蓋体が、基体上にトラック層を有し、トラック層にパターン状にトラッキング用の溝を有し、溝の底部とトラック層表面とのメレ性が互いに異なっており、溝の内部またはトラック層表面のいずれかに、記録層が選択的に塗設されている第2の光記録部分であり、両記録層が、対向するように一体化してなる特許請求の範囲第18項ないし第20項のいずれかに記載の光記録媒体。
24. 第2の光記録部分を、介在層を介して一体化してなる特許請求の範囲第23項に記載の光記録媒体。
25. 親水性が親油性であり、撥水性が撥油性である特許請求の範囲第18項ないし第24項のいずれかに記載の光記録媒体。
26. 基体が、トラック層形成面に下地層を有する特許請求の範囲第18項ないし第24項のいずれかに記載の光記録媒体。

27. 下地層が、親水性であり、かつ溝の底部に露出している特許請求の範囲第26項に記載の光記録媒体。

28. トラック層が、フォトレジストからなる特許請求の範囲第18項ないし第24項のいずれかに記載の光記録媒体。

29. 基体上にレジストからなるトラック層を設け、次いでレジストを、厚さ方向の一部または全域に亘って、パターン状に選択的に除去し、トラッキング用の溝を形成し、溝の底部と残存するトラック層表面とのメレ性を互いに異ならしめ、しかるのち記録層塗布液を塗布して、溝の内部またはトラック層表面のいずれかに記録層をパターン状に設け、なることを特徴とする光記録媒体の製造方法。

30. トラック層表面と溝の底部とのうちの一方が親水性、他方が撥水性である特許請求の範囲第29項に記載の光記録媒体の製造方法。

31. 親水性が親油性であり、撥水性が撥油性である特許請求の範囲第30項に記載の光記録媒体

体の製造方法。

32. 溝の底部が親液性、トラック層表面が撥液性であり、溝の内部に記録層を積設する特許請求の範囲第29項または第30項に記載の光記録媒体の製造方法。

33. 基体が、トラック層形成面に下地層を有する特許請求の範囲第29項ないし第32項のいずれかに記載の光記録媒体の製造方法。

34. 下地層が、親液性であり、かつ溝の底部に露出している特許請求の範囲第33項に記載の光記録媒体の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### I 発明の背景

##### 技術分野

本発明は、特にヒートモードの光記録媒体とその製造方法に関する。

##### 先行技術とその問題点

ヒートモードの光記録媒体として、色素等の光吸収体からなるか、色素や顔料等の光吸収体と樹脂とからなる記録層を基体上に設け、この記録層に書き込みレーザー光を照射して、記録層表面にピットと称される微小小穴の列をトラック状に形成し、ピットの有無を読み出しレーザー光で検出して、情報の記録書き込みを行うものが知られている。

このような媒体の書き込みおよび読み出しにおいては、トラッキングの制御が必要である。

従来、トラッキングの制御を行うには、基体の記録層形成面にトラッキング用の溝を設け、この溝の凹部または凸部上の記録層をトラック

部とし、溝の段差による干渉効果や記録層の膜厚の相違にもとづく光学特性の差、ないしは反射、吸収率等の光学特性の差等を利用して、トラックをはずれているかを検出することによって行っている。

しかし、いわゆる塗布型の光記録媒体として、記録層を塗布によって形成するときには、溝の凹部上にも凸部上にも均一な厚さで記録層が積設されるので、トラッキング信号が小さいという欠点がある。

また、この溝は $\lambda/80$  ( $\lambda$ は光の波長、 $0$ は基体の屈折率)程度の深さとされるため、製造がむずかしく、厳密な加工精度を要し、量産性が低いという欠点がある。この場合、特に基体がうすいときには、実質上製造が不可能に近く、また、ロールに巻きとって製造することもできず、量産性も低い。

さらには、記録層をスピンナーコートすることも難しく、媒体の製造上の種々の欠点がある。

#### II 発明の目的

本発明は、このような実状に鑑みなされたものであって、その主たる目的は、塗布型の光記録媒体とその製造方法を改良することによって、得られるトラッキング信号を増大し、しかも媒体の量産性を向上し、製造上の種々の欠点を解消することにある。

このような目的は、下記の本発明によって達成される。

すなわち第1の発明は、

基体上にトラック層を有し、トラック層にパターン状にトラッキング用の溝を有し、溝の底部とトラック層表面とのメレ性が互いに異なっており、溝の内部またはトラック層表面のいずれかに、記録層が選択的に積設されていることを特徴とする光記録媒体である。

また第2の発明は、

基体上に、トラック層を有し、トラック層にパターン状にトラッキング用の溝を有し、溝の底部とトラック層表面とのメレ性が互いに異

っており、溝の内部またはトラック層表面のいずれかに、記録層が選択的に塗設されており、トラック層表面上に蓋体を設けてなることを特徴とする光記録媒体である。

そして第3の発明は、

基体上にレジストからなるトラック層を設け、次いでレジストを、厚さ方向の一部または全域に亘って、パターン状に選択的に除去し、トラッキング用の溝を形成し、溝の底部と残存するトラック層表面とのメレ性を互いに異ならしめ、しかものち記録層塗布液を塗布して、溝の内部またはトラック層表面のいずれかに記録層をパターン状に設け、これを特徴とする光記録媒体の製造方法である。

#### 四 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の光記録媒体は、第1図、第2図に示されるように、基体2上に記録層5を有する。

溝壁)との接触角が $60^\circ$ 以上、特に $90^\circ$ 以上であり、親液性であるとは、用いる溶媒との接触角が $60^\circ$ 未満、特に $50^\circ$ 以下であるものである。

このような条件を満たすかぎりにおいて、基体およびトラック層の材質については制限はない。ただ、トラック層は、パターン状のトラッキング用の溝を有するものである。溝を形成するには種々の方法が可能であるが、生産性の点で、溝の形成をフォトリソグラフィ・プロセスによって行うことが好ましいので、トラック層は、レジストから形成することが好ましい。

なお、レジストの他、場合によっては感光性樹脂を用いることもできる。

この場合、記録層5は、基体2上に設けられたトラック層4に形成されたトラッキング用の溝の内部(凹部)または凸部(トラック層表面)のいずれか一方に選択的に形成され、書き込み、読み出し時のトラッキングの制御を容易にするものである。

記録層5を選択的に形成するには、溝の底部とトラック層4表面とのメレ性を、互いに異ならしめる。メレ性を異ならしめるには、一般に、溝の底部とトラック層表面とのうちの一方を、記録層の塗布溶媒に対し親液性、他方を撥液性とする。このとき、記録層5は、撥液性部分には形成されず、親液性の部分にのみ塗設されるので、連続状ないし散点状の溝の内部(このときには溝底部が親液性)、あるいは連続状ないし散点状に凸部として形成されたトラック層4の表面(このときにはトラック層表面が親液性)に、連続線状ないし散点状に記録層5が形成されることになる。

なお、撥液性であるとは、用いる溶媒(塗布

本発明においては、トラック層4に形成されたパターン状のトラッキング用の溝の底部と、トラック層の表面とのメレ性が異なるものであるが、溝の底面は、後述のように、トラック層4を形成するレジストのエッチングを途中までで終了することにより、トラック層底面に塗していなくてもよい。

このような場合、例えば、後述のフッ素のレジストからトラック層を形成したようなときには、表面のみが親液性(このときは撥油性)を示し、トラック層の厚さ方向にメレ性の違いが生じることがあるので、溝底部とトラック層表面とのメレ性を変えることができる。

ただ、このような場合よりは、製造上の制御が容易となる点で、溝はトラック層の厚さ全域に亘って形成し、溝の底面として基体表面を露

出させるのが有利である。

このようなときには、基体の少なくとも表面と、トラック層4の表面との親性を異ならしめ、これらのうちの一方を親油性、他方を親水性とする。

このような場合において、塗布溶媒としては、水または水の混合溶媒を用いることもでき、このときには、親油性を親水性とし、親水性を親水性とする。

この場合、基体表面を親水性とするためには、基体として、ポリメタクリル樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂等の親水性の樹脂から形成したり、その他、これらの親水性の樹脂や、フッ素系樹脂、シリコンなどの親水性<sup>(a)地</sup>層を基体表面に設ければよい。

そして、親水性のトラック層としては、重クロム酸塩、ジアゾニウム化合物またはアジド化合物等の、感光性化合物を混ざった水溶性高分子

〔高分子としては、卵白アルブミン、カゼイン、グルー、ゼラチン、アラビアゴム、セラック、PVA（ポリビニルアセタール）、PVA+酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、セルロース誘導体など〕等のレジストを用いるのが、トラック層をパターン状に形成する点で好ましい。

一方、これとは逆に、トラック層を親水性として、溝の内部に配線層を形成すると、消去特性、線消去特性、特に消去劣化、消去パワー、消去光学系、消去幅、クロストーク、トラッキング特性等の点でより一層好ましい結果をうる。

この場合には、基体として、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、アクリル酸-スチレン共重合体、メタクリル酸-メタクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-マレイン酸共重合体、イソブチレン-マレイン酸共重合体等の親水性の

樹脂を用いたり、あるいはこれらの親水性の樹脂や、アルミニウム、クロム、金、ニッケル等の各種金属、各種酸化物、各種セラミクスなどの親水性の下地層3を基体表面に設ける。

そして、親水性のトラック層としては、

ポリケイ皮酸ビニル系、

酸化ゴム-ビスアジド系、

フェノール-ノボラック樹脂-キノンアジドまたはスルホニルクロリド系、

これらに、没食子酸アルキル、ピログロール、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンを含む系、

ポリメチルイソプロペニルケトン、

MM A-G M A（グリシジルメタアクリレート）共重合体、

MM A-アシロキシイミノメタアクリレート共重合体、

ポリフェニルイソプロペニルケトン

などのレジストを用いればよい。

他方、配線層塗布段階用の溶媒としては、例

えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系、

酢酸ブチル、酢酸エチル、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のエステル系、

メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のエーテル系、

ないしトルエン、キシレン等の芳香族系、

ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル系、

アルコール系などを単独または混合して用いることが好ましい。

このとき、作業性が向上し、配線層の塗膜性も良好となる。

このような有機溶媒を用いるときには、親油性は親油性とし、親水性は親油性とする。

このような場合の第1の態様は、基体の少なくとも表面を親油性とする。

すなわち、各種含フッ素高分子等の親油性樹脂からなる基体を用いるか、

シリコンまたはフッ素含有フォトリソ

一、シリコンまたはフッ素含有フォトレジスト、フッ素系樹脂等の親油性の樹脂や、シリコン、フッ素、シリコンゴム系レジスト等の親油性の下地層2を基体表面に形成したものをを用いる。

そして、天然の、あるいはcis-1,4-ポリイソプレンを主成分とする炭化ゴム-ビスアジド系、

ポリケイ皮酸ビニル系、

フェノールボラック樹脂-キノンアジドもしくはスルホニルクロリド系、

これらに没食子酸アルキル、ピログロール、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンを含む系、

ポリメチルイソプロペニルケトン、

MMA-GMA(グリシジルメタアクリレート)共重合体、

MMA-アシロキシイミノメタアクリレート共重合体、

ポリフェニルイソプロペニルケトン、

PMAA(ポリメチルメタクリレート)

ポリメチルイソプロペニルケトンの増感タイプ、

ビスアジド-フェノールスチレンまたはフェノール樹脂等の親油性のレジストを用い、トラック層をパターン状に形成する。

これに対し、これとは逆にトラック層を親油性とし、溝の内部に配線層を形成するときには、前記同様、前記特性(剥去劣化、剥去幅、剥去パワー)が良好となり、トラッキング信号が大きく、しかもトラッキング信号のS/N比が良好となる等の点で有利である。

このようなもっとも好ましい態様においては、下記のような基体とトラック層を用いるのが好適である。

#### 1) 基体

a) ポリメタクリル樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂等の親油性樹

脂製基体。

b) 各種セラミクス、各種金属、各種ガラス等の親油性基体。

c) 上記a)、b)の基体や、これ以外の樹脂製等の各種基体2上に、親油性の下地層3を設けたもの。

下地層3としては、特に下記のものが好適である。

i) アルミニウム、チタン、クロム、金、銀、ニッケル、銅、白金等の単一金属ないし合金

ii) 各種無機化合物(

例えば、各種酸化物( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ など)や

各種フッ化物( $MgF_2$ ,  $CuF_2$ など)等

iii) 各種セラミクスや、各種グレーズ

iv) 有機クロルシラン、ヘキサメチルジシラザンなど

v) Ti, Zr, Al等のアルコキシド、キレート化合物等の架橋剤の加水分解物層

vi) 各種シランカップリング剤

vii) 感光性樹脂の光架橋物からなる親油性下地層

これら各下地層を設けるときには、フレ性の点で良好となり、また基体材質を樹脂製としたとき、配線層製造に際して、塗布液膜によって基体がおかされ反射率等の光学特性が劣化することがなく、より好ましい結果をうる。

#### 2) トラック層

i) フッ素系のレジスト層

特に、フルオロアルキル基をもつポリマーからなるレジスト、

例えば、フルオロアルキル基をもつメタクリレート樹脂、

フルオロエチレンポリマー、

パーフルオロポリマー、

テトラフルオロエチレン、

フルオロアルキルビニルエーテルのコポリマーあるいはこれをアリルアルコールでエステル化したポリマー、

テトラフルオロエチレンとアルキルビニルエーテルまたはハロゲン化アルキルビニルエーテルのコポリマー、

フルオロアルキル基をもつハロゲン化ビニルポリマー、

フッ素化シリコン、

フルオロアルキルメタクリレートとアジド含有メタクリレートのコポリマーなど、

#### ii) シリコン樹脂レジスト層

例えば、ポリメチルシクロシロキサン、

ポリビニルシロキサンなど、

iii) シリコン、フッ素およびフッ素シリコンのうちの1種ないし2種以上を添加したレジスト層

それぞれ、シリコン、フッ素およびフッ素シリコンのうちの1種ないし2種以上を添加した、例えば、

天然、あるいはcis-1,4-ポリイソプレンを主成分とする炭化ゴム-ビスアジド系、

ポリケイ皮酸ビニル系、

フェノールボラック樹脂-キノンアジドもしくはスルホニルクロリド系、

これらに殺食子酸アルキル、ピロガロール、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンを含む系、

ポリメチルイソプロベニルケトン、

MMA-GMA(グリシジルメタアクリレート)共重合体、

MMA-アシロキシイミノメタアクリレート共重合体、

ポリフェニルイソプロベニルケトン、

PMMA(ポリメチルメタクリレート)、

ポリメチルイソプロベニルケトンの増感タイプ、

ビスアジド-フェノールスチレンまたはフェノール樹脂などのレジスト層

これら各種レジストの他、トラック層は、

iv) 各種感光性樹脂から形成してもよい、

なお、トラック層の厚さは、0.001~2000 $\mu$ m、特に0.005~1000 $\mu$ m、

より好ましくは0.01~200 $\mu$ mが好適である。

そして、溝の深さは、0.001~1000 $\mu$ m、特に0.01~200 $\mu$ mとされる。また、溝部の巾は、0.1~5 $\mu$ m程度、トラック層凸部の巾もこれと同程度とされる。

さらに、上記各下地層の厚さは、0.001~1000 $\mu$ m、特に0.003~100 $\mu$ mが好適である。

なお、トラック層のパターン形状を形成するには、常法に従い、フォトリソグラフィを行えばよい。

また、基体2の形状としては、ディスク状、テープ状、カード状等いずれであってもよく、その厚さは、一般に0.1~5mm程度とされる。

このようなトラック層4を有し、必要に応じて下地層3を有する基体2上には、上記のとおり、トラック層4の凸部表面または溝凹部内に記録層が形成される。

記録層5は、光吸収体単独からなるか、光吸収体の組成物から形成される。

用いる光吸収体は、通常、色素である。

用いる色素には特に制限はなく、シアニン系、フタロシアニン系、アゾ系、アントラキノン系、コリン、コロール系、スクワリウム系、ピラゾリン系等公知の種々の色素あるいは色素のポリマー等のいずれも好適に用いることができる。

このような色素のうち、感度が高く、読み出しのS/N比の高いものはシアニン色素である。



シアニン色素のなかでは、下記式 (I) で示されるものが好ましい。

式 (I)



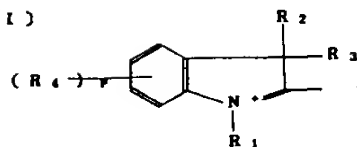
上記式 (I) において、 $\Psi$  および  $\Phi$  は、芳香族環、例えばベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環等が縮合してもよいインドール環、チアゾール環、オキサゾール環、セリナゾール環、イミダゾール環、ピリジン環等をあらわす。

これら  $\Psi$  および  $\Phi$  は、同一でも異なっており、通常は同一のものであり、これらの環には、種々の置換基が結合していてもよい。なお、 $\Phi$  は、環中の窒素原子が+電荷をもち、 $\Psi$  は、環中の窒素原子が中性のものである。

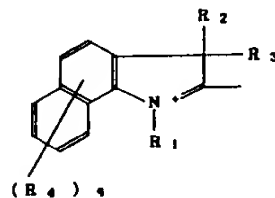
これらの  $\Psi$  および  $\Phi$  の骨格環としては、下記式 (I) ~ (IX) で示されるものであることが好ましい。

なお、下記においては、構造は  $\Phi$  の形で示される。

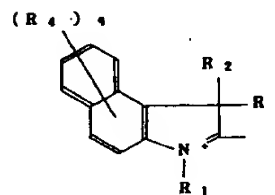
(I)



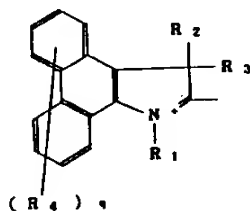
(II)



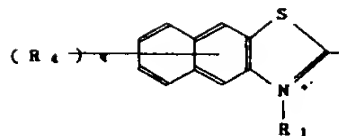
(III)



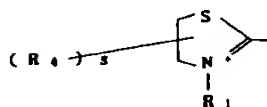
(IV)



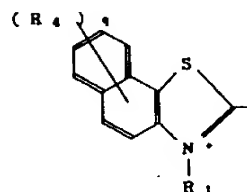
(V)



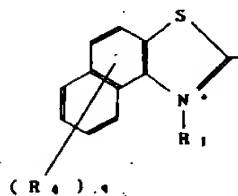
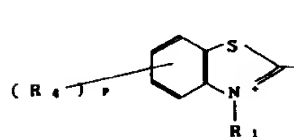
(VI)



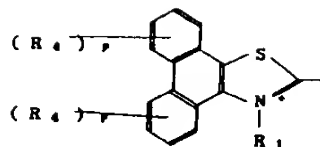
(VII)



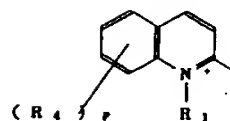
(IX)



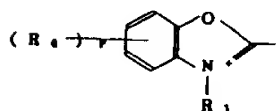
(Φ X)



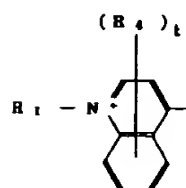
(Φ Ⅷ)



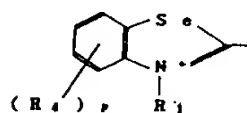
(Φ XI)



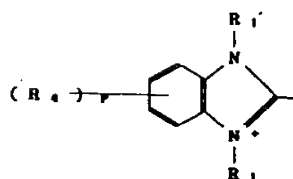
(Φ Ⅸ)



(Φ Ⅹ)



(Φ Ⅳ)



このような各種環において、環中の窒素原子（イミダゾール環では2個の窒素原子）に結合する基 $R_1$ （ $R_1$ 、 $R_1'$ ）は、置換または非置換のアルキル基またはアリール基である。

このような環中の窒素原子に結合する基 $R_1$ 、 $R_1'$ の炭素原子数には、特に制限はない。また、この基がさらに置換基を有するものである場合、置換基としては、スルホン酸基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アルキルスルホンアミド基、アルコキシオキシ基、アルキルアミノ基、アルキルカルバモイル基、アルキルスルファモイル基、水酸基、ハロゲン原子等いずれであってもよい。

なお、後述のⅢが0である場合、Φ中の窒素原子に結合する基 $R_1$ は、置換アルキルまたはアリール基であり、かつ一電荷をもつ。

さらに、ΦおよびⅢの環が、縮合ないし非縮合のインドール環（式（ΦⅠ）～（ΦⅣ））である場合、その3位には、2つの置換基 $R_2$ 、 $R_3$ が結合することが好ましい。この場合、

3位に結合する2つの置換基 $R_2$ 、 $R_3$ としては、アルキル基またはアリール基であることが好ましい。そして、これらのうちでは、炭素原子数1または2、特に1の非置換アルキル基であることが好ましい。

一方、ΦおよびⅢで表わされる環中の所定の位置には、さらに他の置換基 $R_4$ が結合していてもよい。このような置換基としては、アルキル基、アリール基、複素環残基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、カルボン酸基等種々の置換基であってよい。

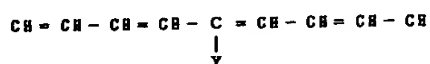
そして、これらの置換基の数（ $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ ）は、通常、0または1～4程度とされる。なお、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ が2以上であるとき、複数の $R_4$ は互いに異なるものであってよい。

なお、これらのうちでは、式（ΦⅠ）～（ΦⅣ）の縮合ないし非縮合のインドール環を有す

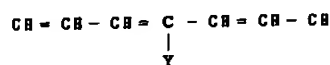
るものが好ましい。これらは、健固性、安定性にすぐれ、きわめて高い反射率を示し、浸み出しのC/N比がきわめて高くなるからである。

他方、Lは、モノ、ジ、トリまたはテトラカルボシアニン色素を形成するための連結基を表わすが、特に式(L I)～(L IV)のいずれかであることが好ましい。

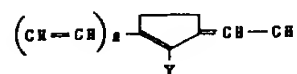
式(L I)



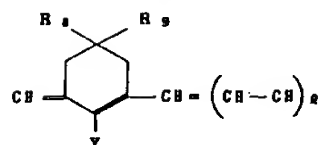
式(L II)



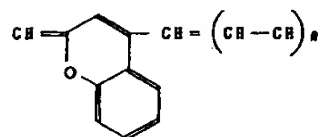
式(L III)



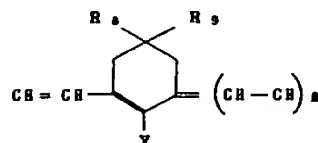
式(L IV)



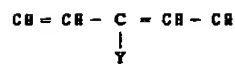
式(L V)



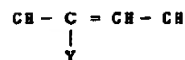
式(L VI)



式(L VII)



式(L VIII)



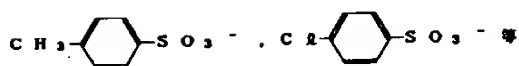
ここに、Yは、水素原子または1個の基を表わす。この場合、1個の基としては、メチル基等の低級アルキル基、メトキシ基等の低級アルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、メルホリノ基、イミダゾリジノ基、エトキシカルボニルピペラジノ基などの置換アミノ基、アセトキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、メチルチオ基等のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基、Br、Cl等のハロゲン原子などであることが好ましい。

また、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は、それぞれ水素原子またはメチル基等の低級アルキル基を表わす。

そして、mは、0または1である。

なお、これら式(L I)～(L VIII)の中では、トリカルボシアニン連結基、特に式(L II)、(L III)が好ましい。

さらに、X<sup>-</sup>は陰イオンであり、その好ましい例としては、I<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>。






を挙げることができる。

なお、mは0または1であるが、mが0であるときには、通常、φのR<sub>1</sub>が-電荷をもち、分子内塩となる。



次に、本発明の光吸収色素の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。


化合物	$\Phi, \Psi$	$R_1, R_2$	$R_3, R_4$	$R_5$	L	Y	X
D 1	(Φ I)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	I
D 2	(Φ I)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 3	(Φ I)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	CH <sub>3</sub>	—	(L III)	H	Br
D 4	(Φ I)	$\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\}_3 \text{SO}_3^- \text{Na}^+$	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	—
D 5	(Φ II)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 6	(Φ III)	$\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\}_3 \text{SO}_3^- \text{Na}^+$	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	—
D 7	(Φ III)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 8	(Φ III)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	Br
D 9	(Φ III)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L III)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 10	(Φ III)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 11	(Φ III)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L III)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 12	(Φ I)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	I
D 13	(Φ I)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 14	(Φ I)	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L III)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>


D 15	(Φ I)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	I
D 16	(Φ II)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 17	(Φ III)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	—
D 18	(Φ III)	$\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_{14}\text{COO}^- \\ \text{C}_7\text{H}_{14}\text{COOH} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	—	(L III)	 -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—
D 19	(Φ III)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	BF <sub>4</sub>
D 20	(Φ III)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L III)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 21	(Φ III)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 22	(Φ III)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 23	(Φ I)	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	I
D 24	(Φ I)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L III)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	I
D 25	(Φ I)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	(L II)	H	I
D 26	(Φ I)	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	(L II)	H	I
D 27	(Φ II)	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 28	(Φ II)	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L III)	 -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	I
D 29	(Φ II)	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L IV)	 -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

D 30 (Φ II)	$C_7 H_{14} COOCH_3$	$C_2 H_5$	—	(L II)	H	$C_2 O_4$
D 31 (Φ III)	$C_7 H_{14} CH_2 OH$	$CH_3$	—	(L II)	H	$C_2 O_4$
D 32 (Φ III)	$C_7 H_{14} CH_2 OCOC_2 H_5$	$CH_3$	—	(L II)	H	I
D 33 (Φ III)	$C_{17} H_{34} COOC_2 H_5$	$CH_3$	—	(L III)	$-N(C_6 H_5)_2$	I
D 34 (Φ III)	$C_{17} H_{35}$	$CH_3$	—	(L IV)	H	I
D 35 (Φ III)	$C_7 H_{15}$	$C_2 H_5$	—	(L II)	H	I
D 36 (Φ IV)	$CH_3$	$CH_3$	—	(L II)	H	I
D 37 (Φ IV)	$CH_3$	$CH_3$	—	(L II)	H	$C_2 O_4$
D 38 (Φ IV)	$C_6 H_9$	$CH_3$	—	(L II)	H	$C_2 O_4$
D 39 (Φ IV)	$(CH_2)_2 OCOCCH_3$	$CH_3$	—	(L II)	H	I
D 40 (Φ V)	$C_2 H_5$	$4-CH_3$	—	(L II)	H	I
D 41 (Φ V)	$CH_3$	$4-CH_3$	—	(L II)	H	I
D 42 (Φ VI)	$C_2 H_5$	—	—	(L II)	H	Br
D 43 (Φ VI)	$C_2 H_5$	$5-Cl$	—	(L III)	$-N(C_6 H_5)_2$	Br
D 44 (Φ VI)	$C_2 H_5$	$5-OCH_3$	—	(L II)	H	$CH_3 C_6 H_5 SO_3$
D 45 (Φ VI)	$C_2 H_5$	$(\begin{smallmatrix} 5-OCH_3 \\ 5-OCH_3 \end{smallmatrix})$	—	(L II)	H	Br

D 46 (Φ VII)	$C_2 H_5$	—	—	(L IV)	—	Br
D 47 (Φ VII)	$C_2 H_5$	—	—	(L II)	H	Br
D 48 (Φ VII)	$C_2 H_5$	—	—	(L I)	H	Br
D 49 (Φ VII)	$C_2 H_5$	—	—	(L II)	$CH_3$	Br
D 50 (Φ VII)	$C_2 H_5$	—	—	(L V)	H	Br
D 51 (Φ VII)	$C_2 H_5$	—	—	(L V)	H	Br
D 52 (Φ VII)	$C_2 H_5$	—	—	(L VI)	—	Br
D 53 (Φ VII)	$(CH_2)_3 OCOCCH_3$	—	—	(L III)	$-N(C_6 H_5)_2$	$CH_3 C_6 H_5 SO_3$
D 54 (Φ VII)	$CH_2 CH_2 OH$	$5-Cl$	—	(L II)	H	$CH_3 C_6 H_5 SO_3$
D 55 (Φ VII)	$C_2 H_5$	—	—	(L II)	H	Br
D 56 (Φ IX)	$C_2 H_5$	—	—	(L II)	H	Br
D 57 (Φ IX)	$C_2 H_5$	—	—	(L III)	$-N \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} COOC_2 H_5$	$C_2 O_4$
D 58 (Φ IX)	$C_2 H_5$	—	—	(L III)	$OCH_3$	I
D 59 (Φ X)	$C_2 H_5$	—	—	(L II)	H	I
D 60 (Φ XI)	$CH_2 CH_2 OH$	—	—	(L II)	H	Br
D 61 (Φ XII)	$C_2 H_5$	—	—	(L II)	H	I

D 62	(ΦⅫ)	$(CH_2)_3 OCOCH_3$	—	—	(LⅡ)		$C_{12}O_4$
D 63	(ΦⅫ)	$C_2H_5$	—	—	(LⅡ)	H	I
D 64	(ΦⅫ)	$CH_2CH_2CH_2SO_3H$	—	—	(LⅢ)	$-N(C_6H_5)_2$	$C_{12}O_4$
D 65	(ΦⅫ)	$C_2H_5$	—	—	(LⅢ)	$-N(C_6H_5)_2$	I
D 66	(ΦⅫ)	$C_2H_5$	—	—	(LⅡ)	H	Br
D 67	(ΦⅫ)	$C_2H_5$	—	—	(LⅡ)	H	Br
D 68	(ΦⅥ)	$C_8H_{17}$	4-CH <sub>3</sub>	—	(LⅡ)	H	I
D 69	(ΦⅦ)	$C_{18}H_{37}$	—	—	(LⅢ)	$-N(C_6H_5)_2$	Br
D 70	(ΦⅦ)	$C_8H_{17}$	—	—	(LⅡ)	H	$C_{12}O_4$
D 71	(ΦⅦ)	$C_8H_{17}$	5-Cl	—	(LⅢ)	$-N(C_6H_5)_2$	$C_{12}O_4$
D 72	(ΦⅦ)	$C_{18}H_{37}$	5-Cl	—	(LⅡ)	H	I
D 73	(ΦⅦ)	$C_8H_{17}$	$\begin{pmatrix} 5-OCH_3 \\ 6-OCH_3 \end{pmatrix}$	—	(LⅡ)	H	I
D 74	(ΦⅦ)	$C_8H_{17}$	5-OCH <sub>3</sub>	—	(LⅣ)	—	I
D 75	(ΦⅦ)	$C_8H_{17}$	5-Cl	—	(LⅢ)	$-N(C_6H_5)_2$	Br
D 76	(ΦⅦ)	$C_{18}H_{37}$	5-Cl	—	(LⅢ)	$-N(C_6H_5)_2$	Br
D 77	(ΦⅦ)	$C_8H_{17}$	—	—	(LⅡ)		I

D 78	(ΦⅦ)	$C_8H_{17}$	—	—	(LⅡ)	H	I
D 79	(ΦⅦ)	$C_{18}H_{37}$	5-Cl	—	(LⅡ)	H	$CH_3C_8H_5SO_3$
D 80	(ΦⅦ)	$C_{18}H_{37}$	5-Cl	—	(LⅡ)	H	$C_{12}C_8H_5SO_3$
D 81	(ΦⅦ)	$C_8H_{17}$	—	—	(LⅤ)	H	I
D 82	(ΦⅦ)	$C_8H_{17}$	—	—	(LⅥ)	H	Br
D 83	(ΦⅦ)	$C_8H_{17}$	—	—	(LⅦ)	—	I
D 84	(ΦⅦ)	$C_8H_{17}$	—	—	(LⅢ)	$-N(C_6H_5)_2$	Br
D 85	(ΦⅦ)	$C_{18}H_{37}$	—	—	(LⅡ)	H	$CH_3C_8H_5SO_3$
D 86	(ΦⅦ)	$C_{13}H_{27}$	—	—	(LⅡ)	H	Br
D 87	(ΦⅦ)	$C_{13}H_{27}$	—	—	(LⅡ)	H	Br
D 88	(ΦⅦ)	$C_8H_{17}$	—	—	(LⅢ)		$C_{12}O_4$
D 89	(ΦⅦ)	$C_8H_{17}$	—	—	(LⅢ)	OCH <sub>3</sub>	I
D 90	(ΦⅦ)	$C_{18}H_{37}$	—	—	(LⅡ)	H	$CH_3C_8H_5SO_3$
D 91	(ΦⅦ)	$C_8H_{17}$	—	—	(LⅡ)	H	$CH_3C_8H_5SO_3$
D 92	(ΦⅦ)	$C_{18}H_{37}$	—	—	(LⅢ)	$-N(C_6H_5)_2$	$CH_3C_8H_5SO_3$
D 93	(ΦⅦ)	$C_8H_{17}$	—	—	(LⅡ)	H	Br

D 94	(◆Ⅱ)	$C_8 H_{17}$	—	—	(LⅡ)	H	I
D 95	(◆Ⅱ)	$C_8 H_{17}$	—	—	(LⅢ)	 $COOC_2 H_5$	$ClO_4$
D 96	(◆Ⅱ)	$C_{13} H_{27}$	5-C2	—	(LⅡ)	H	I
D 97	(◆Ⅱ)	$C_8 H_{17}$	—	—	(LⅢ)	$-N(C_6 H_5)_2$	Br
D 98	(◆Ⅱ)	$C_{10} H_{21}$	—	—	(LⅢ)	$-N(C_6 H_5)_2$	Br
D 99	(◆Ⅱ)	$C_8 H_{17}$	—	—	(LⅡ)	H	Br
D 100	(◆Ⅱ)	$C_8 H_{17}$	—	—	(LⅡ)	H	Br
D 101	(◆Ⅴ)	$C_8 H_{17}$	—	—	(LⅡ)	H	Br
D 102	(◆Ⅱ)	$C_8 H_{17}$	—	—	(LⅡ)	H	Br
D 103	(◆Ⅱ)	$C_8 H_{17}$	—	—	(LⅡ)	H	Br
D 104	(◆Ⅰ)	$CH_2 CH_2 OCOCH$	$CH_3$	—	(LⅡ)	H	$ClO_4$
D 105	(◆Ⅰ)	$CH_2 CH_2 OH$	$CH_3$	—	(LⅡ)	H	Br
D 106	(◆Ⅲ)	$CH_3$	$CH_3$	—	(LⅣ)	Br	$ClO_4$

このような色素は、大有機化学(創成書店)含窒素複素環化合物Ⅰ 432ページ等の成書に記載された方法に準じて容易に合成することができる。

すなわち、まず対応する◆- $CH_3$  (◆は前記◆に対応する環を表わす。)を、過剰の $R_1 I$  ( $R_1$ はアルキル基またはアリール基)とともに加熱して、 $R_1$ を◆中の窒素原子に導入して◆- $CH_3 I$ を得る。次いで、これを不飽和ジアルデヒドまたは不飽和ヒドロキシアルデヒドとアルカリ触媒を用いて脱水縮合すればよい。

さらに、このような色素は、通常、単量体の形で配位層中に含有させられるが、必要に応じ重合体の形で含有させられてもよい。

この場合、重合体は、色素の2分子以上を有するものであって、これら色素の縮合物であってもよい。

例えば、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 等の官能基の1種以上を、1個または2個以上有

する上記色素の単量体ないし共縮合物、

あるいはこれらと、ジアルコール、ジカルボン酸ないしその塩化物、ジアミン、ジないしトリソシアナート、ジエポキシ化合物、酸無水物、ジヒドラジド、ジイミノカルボナート等の共縮合成分や他の色素との共縮合物がある。

あるいは、上記の官能基を有する色素を、単独で、あるいはスペーサー成分や他の色素とともに、金属系架橋剤で架橋したものであってもよい。

この場合、金属系架橋剤としては、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のアルコキシド、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のキレート(例えば、β-ジケトン、ケトエステル、ヒドロキシカルボン酸ないしそのエステル、ケトアルコール、アミノアルコール、エノール性活性水素化合物等を配位子とするもの)、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のアシレートなどがある。

さらには、 $-OH$ 基、 $-OCOOR$ 基 および  $-COOR$ 基（ここに、 $R$ は、置換ないし非置換のアルキル基ないしアリール基である）のうちの少なくとも1つを有する色素の1種または2種以上、あるいはこれと他のスペーサー成分ないし他の色素とをエステル交換反応によって、 $-COO-$ 基によって結合したものも使用可能である。

この場合、エステル交換反応は、チタン、ジルコン、アルミニウム等のアルコキシドを触媒とすることが好ましい。

加えて、上記の色素は、樹脂と結合したものであってもよい。

このような場合には、所定の基を有する樹脂を用い、上記の重合体の場合に準じ、樹脂の側鎖に、縮合反応やエステル交換反応によったり、架橋によったりして、必要に応じスペーサー成分等を介し、色素を連結する。

光吸収体として色素を用いるとき、記録層は、色素の塗膜から形成してもよく、樹脂と色

素の相溶した塗膜としてもよい。

なお、光吸収体としては、特に後述のように記録層を光吸収体と樹脂とから形成する場合、カーボンブラックなどの各種顔料や、金属超微粉、あるいは各種酸化物等を用い、これらを樹脂中に分散してもよい。

用いる樹脂は、通常、ニトロセルロース、メチルスチレン等の自己酸化性の樹脂、あるいは熱可塑性の樹脂である。

これらのうち、特に好適に用いることができる樹脂には、以下のようなものがある。

#### i) ポリオレフィン

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリペンテン-1など。

#### ii) ポリオレフィン共重合体

例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレンプロピレンターポリマー（EPT）など。

この場合、モノマーの重合比は任意のものとすることができる。

#### iii) 塩化ビニル共重合体

例えば、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-無水マレイン酸共重合体、アクリル酸エステルないしメタアクリル酸エステルと塩化ビニルとの共重合体、アクリルニトリル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニルエー

テル共重合体、エチレンないしプロピレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルをグラフト重合したものなど。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

#### iv) 塩化ビニリデン共重合体

塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデン-ブタジエン-ハロゲン化ビニル共重合体など。

この場合、共重合比は、任意のものとすることができる。

#### v) ポリスチレン

#### vi) スチレン共重合体

例えば、スチレン-アクリロニトリル共重合体（AS樹脂）、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体（ABS樹脂）、スチレン-無水マレイン酸共重合体（SMA樹脂）、スチレン-アクリル酸エステル-ア



クリルアミド共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体 (SBR)、スチレン-塩化ビニリデン共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

#### vii) スチレン置換重合体

例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、2,5-ジクロルスチレン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -ビニルナフタレン、 $\alpha$ -ビニルピリジン、アセナフテン、ビニルアントラセンなど、あるいはこれらの共重合体、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレンとメタクリル酸エステルとの共重合体。

#### viii) クマロン-インデン樹脂

クマロン-インデン-スチレンの単独または共重合体。

#### ix) テルペン樹脂ないしピコライト

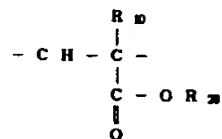
例えば、 $\alpha$ -ピネンから得られるリモネンの重合体であるテルペン樹脂や、 $\beta$ -ピネン

から得られるピコライト。

#### x) アクリル樹脂

特に、下記式で示される原子団を含むものが好ましい。

式



上記式において、 $\text{R}_{10}$ は、水素原子またはアルキル基を表わし、 $\text{R}_{11}$ は、置換または非置換のアルキル基を表わす。この場合、上記式において、 $\text{R}_{10}$ は、水素原子または炭素原子数1~8の低級アルキル基、特に水素原子またはメチル基であることが好ましい。

また、 $\text{R}_{11}$ は、置換、非置換いずれのアルキル基であってもよいが、アルキル基の炭素原子数は1~4であることが好ましく、また、 $\text{R}_{11}$ が置換アルキル基であるときには、アル

キル基を置換する置換基は、水酸基、ハロゲン原子またはアミノ基（特に、ジアルキルアミノ基）であることが好ましい。

このような上記式で示される原子団は、他のくりかえし原子団とともに、共重合体を形成して各種アクリル樹脂を構成してもよいが、通常は、上記式で示される原子団の1種または2種以上をくりかえし単位とする単独重合体または共重合体を形成してアクリル樹脂を構成することになる。

#### xi) ポリアクリロニトリル

#### xii) アクリロニトリル共重合体

例えば、アクリロニトリル-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-塩化ビニリデン共重合体、アクリロニトリル-ビニルピリジン共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエ

ン共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸ブチル共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

#### xiii) ダイアセトンアクリルアミドポリマー

アクリロニトリルにアセトンを作用させたダイアセトンアクリルアミドポリマー。

#### xiv) ポリ酢酸ビニル

#### xv) 酢酸ビニル共重合体

例えば、アクリル酸エステル、ビニルエーテル、エチレン、塩化ビニル等との共重合体など。

共重合比は任意のものであってよい。

#### xvi) ポリビニルエーテル

例えば、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルブチルエーテルなど。

#### xvii) ポリアミド

この場合、ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナ

イロン6-12、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン13等の通常のホモナイロンの他、ナイロン6/6-6/6-10、ナイロン6/6-6/12、ナイロン6/6-6/11等の重合体や、場合によっては変性ナイロンであってもよい。

#### xxiii) ポリエステル

例えば、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、セバステン酸等の脂肪族二塩基酸、あるいはイソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族二塩基酸などの各種二塩基酸と、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコール類との縮合物や、共縮合物が好適である。

そして、これらのうちでは、特に脂肪族二塩基酸とグリコール類との縮合物や、グリコール類と脂肪族二塩基酸との共縮合物は、特に好適である。

さらに、例えば、無水フタル酸とグリセリ

ンとの縮合物であるグリブタル樹脂を、脂肪族、天然樹脂等でエステル化変性した変性グリブタル樹脂等も好適に使用される。

#### xiv) ポリビニルアセタール系樹脂

ポリビニルアルコールを、アセタール化して得られるポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール系樹脂はいずれも好適に使用される。

この場合、ポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化度は任意のものとするができる。

#### xv) ポリウレタン樹脂

ウレタン結合をもつ熱可塑性ポリウレタン樹脂。

特に、グリコール類とジイソシアナート類との縮合によって得られるポリウレタン樹脂、とりわけ、アルキレングリコールとアルキレンジイソシアナートとの縮合によって得られるポリウレタン樹脂が好適である。

#### xxi) ポリエーテル

スチレンホルマリン樹脂、環状アセタールの開環重合物、ポリエチレンオキサイドおよびグリコール、ポリプロピレンオキサイドおよびグリコール、プロピレンオキサイド-エチレンオキサイド共重合体、ポリフェニレンオキサイドなど。

#### xxii) セルロース誘導体

例えば、ニトロセルロース、アセチルセルロース、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースなど、セルロースの各種エステル、エーテルないしこれらの重合体。

#### xxiii) ポリカーボネート

例えば、ポリジオキシジフェニルメタンカーボネート、ポリジオキシジフェニルプロパンカーボネート等の各種ポリカーボネート。

#### xxiv) アイオノマー

メタクリル酸、アクリル酸などの Na、Li、Zn、Mg 塩など。

#### xxv) ケトン樹脂

例えば、シクロヘキサノンやアセトフェノン等の環状ケトンとホルムアルデヒドとの縮合物。

#### xxvi) キシレン樹脂

例えば、p-キシレンまたはm-キシレンとホルマリンとの縮合物、あるいはその変性体。

#### xxvii) 石油樹脂

C<sub>6</sub>系、C<sub>9</sub>系、C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>共重合系、ジシクロペンタジエン系、あるいは、これらの共重合体ないし変性体など。

xxviii) 上記 i)~xxvii)の2種以上のブレンド体、またはその他の熱可塑性樹脂とのブレンド体。

なお、樹脂の分子量等は種々のものであってよい。

このような樹脂と、前記の色素とは、通常、重量比で1対0.1～100の広範な量比にて設けられる。

このような記録層中には、さらに、クエンチャーが含まれることが好ましい。

クエンチャーの添加により、色素の安定性が向上し、保存によって書き込み密度や読み出しのS/N比が劣化することが少なくなる。

また、書き込み、読み出し、消去 ~~→→→→~~ ~~→→→→~~ のそれぞれの光に対しても安定性が向上する。

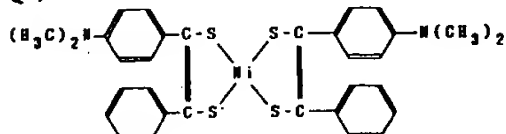
クエンチャーとしては、種々のものを用いることができるが、特に、再生劣化が減少すること、そして色素結合樹脂との相溶性が良好であることなどから、遷移金属キレート化合物であることが好ましい。この場合、中心金属としては、Ni、Co、Cu、Mn、Pd、Pt等が好ましく、特に下記の化合物が好適である。

よい。

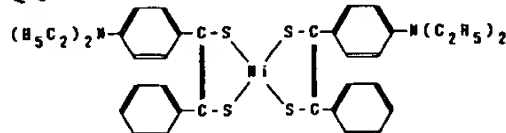
Q5 Ni(II) ジチオベンジル

Q6 Ni(II) ジチオビアセチル

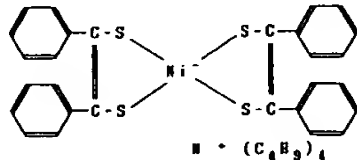
Q7



Q8



Q9



### 1) アセチルアセトナートキレート系

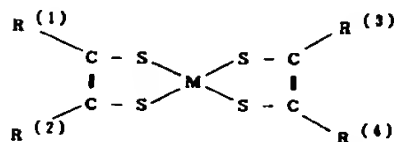
Q1 Ni(II) アセチルアセトナート

Q2 Cu(II) アセチルアセトナート

Q3 Mn(III) アセチルアセトナート

Q4 Co(II) アセチルアセトナート

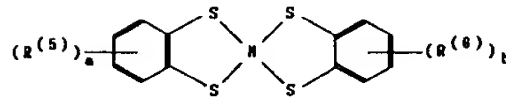
### 2) ビスジチオ-α-ジケトン系



ここに、R(1)、R(4)は、置換ないし非置換のアルキル基またはアリール基を置き、Mは、Ni、Co、Cu、Pd、Pt等の遷移金属原子を置き。

この場合、Mは-電荷をもち、4級アンモニウムイオン等のカチオンと塩を形成してもよい。

### 3) ビスフェニルジチオール系



ここに、R(5)およびR(6)は、メチル基などのアルキル基、あるいはClなどのハロゲン原子等を置き、Mは、Ni、Co、Cu、Pd、Pt等の遷移金属原子を置き。さらに、aおよびbは、それぞれ、0または4以下の整数である。

また、上記構造のMは-電荷をもって、カチオンと塩を形成してもよく、さらにはMの上下には、さらに他の配位子が結合していてもよい。

このようなものとしては、下記のものがある。

Q10 PA-1001 (商品名 三井東圧  
ファイン株式会社製)

Q11 PA-1002 (同上 Ni-ビス  
(トルエンジチオール) テトラ(1-  
ブチル) アンモニウム)

Q12 PA-1003 (同上)

Q13 PA-1005 (同上 Ni-ビス  
(ジクロロベンゼン) テトラ(1-  
ブチル) アンモニウム)

Q14 PA-1006 (同上 Ni-ビス  
(トリクロロベンゼンジチオール)  
テトラ(1-ブチル) アンモニウム)

Q15 Co-ビス(ベンゼン-1, 2-ジ  
チオール) テトラブチルアンモニウム

Q16 Co-ビス(o-キシレン-4, 5-  
ジチオール) テトラ(1-ブチル)  
アンモニウム

Q17 Ni-ビス(ベンゼン-1, 2-ジ  
チオール) テトラブチルアンモニウム

Q18 Ni-ビス(o-キシレン-4, 5

-ジチオール) テトラブチルアンモニ  
ウム

Q19 Ni-ビス(5-クロロベンゼン-  
1, 2-ジチオール) テトラブチルア  
ンモニウム

Q20 Ni-ビス(3, 4, 5, 6-テ  
トラメチルベンゼン-1, 2ジチオー  
ル) テトラブチルアンモニウム

Q21 Ni-ビス(3, 4, 5, 6-テ  
トラクロロベンゼン-1, 2ジチオー  
ル) テトラブチルアンモニウム

4) ジチオカルバミン酸キレート系



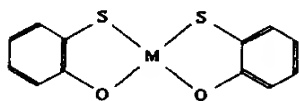
ここに、R(7) および R(8) はアルキル基  
を表わす。また、MはNi, Co, Cu,  
Pd, Pt等の遷移金属原子を表わす。

Q22 Ni-ビス(ジブチル ジチオカル  
バミン酸) (アンチゲン NBC (住  
友化学社製))

5) ビスフェニルチオール系

Q23 Ni-ビス(オクチルフェニル) サ  
ルファイド

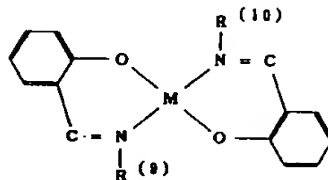
6) チオカテコールキレート系



ここに、Mは、Ni, Co, Cu, Pd,  
Pt等の遷移金属原子を表わす。また、M  
は-電荷をもち、カチオンと塩を形成してい  
てもよく、ベンゼン環は置換基を有してい  
てもよい。

Q24 Ni-ビス(チオカテコール) テ  
トラブチルアンモニウム塩

7) サリチルアルデヒドオキシム系



ここに、R(8) および R(10) は、アルキル  
基を表わし、Mは、Ni, Co, Cu,  
Pd, Pt等の遷移金属原子を表わす。

Q25 Ni(II) o-(N-イソプロピル  
ホルムイミドイル) フェノール

Q26 Ni(II) o-(N-ドデシルホル  
ムイミドイル) フェノール

Q27 Co(II) o-(N-ドデシルホル  
ムイミドイル) フェノール

Q28 Cu(II) o-(N-ドデシルホル  
ムイミドイル) フェノール

Q 2 9 N i ( II ) 2 , 2 ' - ( エチレンビス ( ニトリロメチリジン ) ) - ジフェノール

Q 3 0 C o ( II ) 2 , 2 ' - ( エチレンビス ( ニトリロメチリジン ) ) - ジフェノール

Q 3 1 N i ( II ) 2 , 2 ' - ( 1 , 8 - ナフチレンビス ( ニトリロメチリジン ) ) - ジフェノール

Q 3 2 N i ( II ) - ( N - フェニルホルムイミドイル ) フェノール

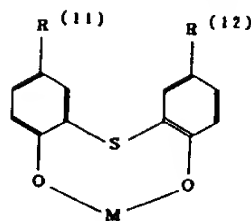
Q 3 3 C o ( II ) - ( N - フェニルホルムイミドイル ) フェノール

Q 3 4 C u ( II ) - ( N - フェニルホルムイミドイル ) フェノール

Q 3 5 N i ( II ) サリチルアルデヒドフェニルヒドラゾン

Q 3 6 N i ( II ) サリチルアルデヒドオキシム

8) チオビスフェノレートキレート系



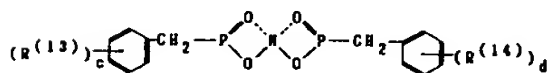
ここに、Mは前記と同じであり、R (11)およびR (12)は、アルキル基を要す。またMは-電荷をもち、カチオンと塩とを形成していてもよい。

Q 3 7 N i ( II ) n - ブチルアミノ ( 2 , 2 ' - チオビス ( 4 - tert - オクチル ) - フェノレート ) ( Cyanorb - UV - 1 0 8 4 ( アメリカン シナミド Co., Ltd. ) )

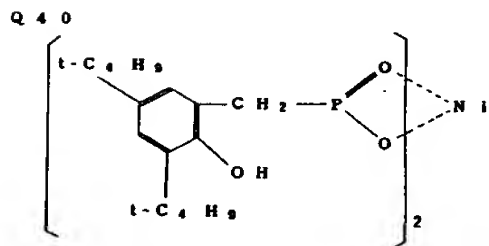
Q 3 8 C o ( II ) n - ブチルアミノ ( 2 , 2 ' - チオビス ( 4 - tert - オクチル ) - フェノレート )

Q 3 9 N i ( II ) - 2 , 2 ' - チオビス ( 4 - tert - オクチル ) - フェノレート

9) 亜ホスホン酸キレート系



ここに、Mは前記と同じであり、R (13)およびR (14)は、アルキル基、水酸基等の置換基を表す。



この他、他のクエンチャーとしては、下記のようなものがある。

10) ベンゾエート系

Q 4 1 既存化学物質 3 - 3 0 4 0 ( チヌビ - 1 2 0 ( チバガイギー社製 ) )

11) ヒンダードアミン系

Q 4 2 既存化学物質 5 - 3 7 3 2 ( SANOL LS - 7 7 0 ( 三共製薬社製 ) )

このようなクエンチャーは、公知の方法に従い合成される。

そして、クエンチャーは、前記色素 1 モルあ

たり、一般に0.05~12モル、特に0.1~1.2モル程度含有される。

なお、クエンチャーの極大吸収波長は用いる色素の極大吸収波長以上であることが好ましい。

これにより、再生劣化はきわめて小さくなる。

この場合、両者の差は0か、350nm以下であることが好ましい。

クエンチャーの添加により、色素の安定性が向上し、保存によって書き込み感度や読み出しのS/N比が劣化することが少なくなる。

また、書き込み、読み出し、消去、トラッキング形成のそれぞれの光に対しても安定性が向上する。

この他、このような記録層中には、各種界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、可視光吸収剤、分散剤、レベリング剤、撥水撥油剤、安定剤等が含有されていてもよい。

このような記録層は、通常、0.01~10

0μm、特に0.02~20μm程度の厚さに基体の一面上に、上記したような溶媒を用いて塗設される。

なお、記録層上には、各種の耐ないし蓋体を形成することもできる。

特に、基体2を1つ用い、この片面または両面に記録層5を形成するときには、第1図に示されるように、記録層5を蓋体7で覆い、ホコリやチリに対する配慮を行うことが好ましい。また、このとき、光学系の汚染も防止される。

このような場合には、記録層5は、トラック層4表面に形成されていてもよいが、溝の内部に形成されることが好ましい。

記録層5を溝の内部に形成する場合、記録層5の厚さは、溝の深さ（通常、トラック層の厚さ）と同一であっても、それより大きくなっていてもよいが、特に、溝の深さよりも小さいことが好ましい。

このときには、図示のように、蓋体7と記録層5間に空隙6が形成され、蓋体7を透明とし

て、蓋体7側から書き込みおよび読み出し、さらには光消去を行ったとき、屈折率によるロスが生じず、感度、S/N比、消去効率等の向上がはかれるからである。

なお、空隙6の厚さは、0.001μm以上あれば十分である。

また、第2図に示されるように、片面に記録層5、5'をそれぞれ有する基体2、2'を2つ用い、これを、記録層5、5'が対向するようにして一体化することもできる。

このとき、記録密度が向上する。また、光学系の汚染も少なくなる。

なお、2つの光記録部分の一体化を介在層8を介して行えば、互いの記録層5、5'の影響もなくなるので、より一層好ましい結果をうる。

なお、この場合も、記録層5、5'は、トラック層4、4'表面に設けられてもよいが、通常は、記録層5、5'を図示のように溝内部に形成するものであり、このとき、記録層5、

5'の厚さは、溝の深さと同一であっても、それより大であっても、小であってもよい。

#### IV 発明の具体的作用

本発明の媒体への書き込みに用いる書き込み光としては、半導体レーザー、He-Neレーザー、アルゴンレーザー等種々のものが使用可能である。

この場合、書き込み光は、1~100mV程度の集光部出力にて、0.01~1000μsec幅のパルスとして照射され、このとき、媒体を10μm/秒~100μm/秒程度の線速度で回転ないし走行させる。

このような書き込みにより、線状、散点状ないし散線状の溝の内部ないし凸部にて、トラック状に形成された記録層5には、ビットの列が形成される。

この場合、ビットの幅は、一般に0.01~300μm、ビットの深さは0.01~100μm程度とされる。ビットは、底が露出して

*Fig. 1*

もよいし、しなくてもよい。

このような場合、書き込みに際してトラッキングの制御を行うには、例えば、フォトディテクタを2つないし複数個近接して配置し、記録層の存在の有無にもとづく反射率や位相の差と、トラック層の段差にもとづく干渉効果による位相差等とを利用して、2つないし複数個のディテクタの出力差等を検出することによればよい。このとき、いわゆるスリービーム法を用いてもよい。

このように形成されたビット列は、通常、書き込みレーザー光と同一ないし波長の異なるレーザー光の読み出し光を照射して、その反射光ないし透過光(通常、反射光)を検出して、ビットの有無を判別して読み出される。読み出し光は、基体の裏面から照射しても、裏面から照射してもよく、その強度は、書き込み光よりも小さいものとする。

なお、このように書き込みを行った媒体は、一旦形成したビットの一部または全部を、消去

て、記録層表面を平滑化し、その後再書き込みを行うことができる。このような消去および再書き込みは、安定に、くりかえし何回も行うことができる。

消去は、熱や溶媒によってもよいが、特に、消去光(レーザー光)を用いて線消去することが好ましい。

#### V 発明の具体的効果

本発明によれば、溝の凹部または凸部のいずれか一方のみに選択的に記録層が存在するので、トラッキングの制御に際しての検出信号はきわめて大きく、トラッキングの制御はきわめて容易かつ確実に行うことができる。

また、溝の凹部または凸部のみに記録層が選択的に形成されるので、線消去特性が向上する。

さらに、基体にトラッキング用の溝を形成するのがきわめて容易であり、製造が容易で生産性がきわめて高い。

すなわち、溝がきわめて容易に形成でき、さらに、きわめてうすい基体を用いることもでき、また、記録層を製造するに際してロールに巻きとりながら連続的に製造したり、種々の値布を行ったりできるからである。

そして、第2の発明によれば、書き込み、読み出し、消去等に際しての、ホコリやキズの影響がなくなり、光学系の汚染もなくなる。

さらに、第3の発明によれば、このような光記録媒体をきわめて効率よく製造することができる。

本発明者らは、本発明の効果を確認するため種々実験を行った。以下にその1例を示す。

#### 実験例1

基体2として、1.2mm厚のエポキシ樹脂製の基体上に、1-プロパノール-水混合溶媒にて、ジ-1-プロポキシ-ビス(アセチルアセトン)チタネートを塗布し、0.05μm厚のチタン架橋剤加水分解物からなる親油性の下地層3を形成した。

次いで、この上に、シリコンを含むキノンアジド-フェノールノボラック系フォトレジストを0.9μm厚に塗布し、フォトリソングにより、1.0μm巾、0.9μm深さのトラッキング溝を連続状に形成した。

これとは別に、色素として、銅フタロシアニン系オレオゾールファーストブルー-EL(住友化学社製)

樹脂として、共重合ナイロン、

クエンチャーとして、PA-1006(三井東圧ファイン社製 ニッケル-ビスフェニルジチオール鎖体)を用い、

これを2:2:1の重量比にて、0.6μm厚に、上記の基体上に形成したトラッキング溝内に選択的に塗布した。

このようにしてえた光記録部分を用い、これを1.5mmの透明な基板7と一体化して、第1図に示されるような光記録媒体1を作製した。この場合、空隙6の厚さは0.3μmである。

次いで、He-Neレーザーを1μmφに集

← w/ dg<sup>2</sup>

光し（集光部出力10mW）、900nsecのパルス列として、露体側および基体側からそれぞれ照射を行い、書き込みを行った。これにより、幅0.9μm、深さ0.09μmのピットが凹部に形成された。

次いで、He-Neレーザーを1μmφに集光し（集光部出力1mW）、露体側および基体側から照射を行い、その反射光を検出したところ、下記表1のS/N比をえた。

表 1

	露体側	基体側
S/N比(dB)	47	45

また、He-Neレーザー（14mW）により露消去を行ったところ、消去特性もきわめて良

好であり、くりかえし何回もの消去、再書き込みを安定に行うことができた。

なお、書き込みおよび読み出しに際しては、フォトダイオードを2個近接配置し、これらの反射光の出力差を検知してトラッキングの制御を行ったところ、きわめて良好なトラック信号がえられ、良好なトラッキング制御を行うことができた。

#### 実験例2

実験例1において、記録層に用いた色素を、1,1',3,3',3'-ヘキサメチル-4,4',5,5'-ジベンゾ-2,2'-インドトリカルボシアニン パークロレートにかえ、

また、樹脂をハロン80（本州化学工業社製ケトン樹脂）にかえ、

色素：樹脂：クエンチャーを2：7：1の重量比にかえ、

さらに書き込みおよび読み出しならびに消去

レーザー光を半導体レーザー（820nm）にかえ、

書き込みパルス列を、500nmに短縮した他は、実験例1と同様の実験を行った。

このようにして得られた読み出しのS/N比を、下記表2に示す。

表 2

	露体側	基体側
S/N比(dB)	55	52

なお、トラッキング制御、消去特性ともきわめて良好であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、それぞれ、本発明の光記録媒体の例を示す断面図である。

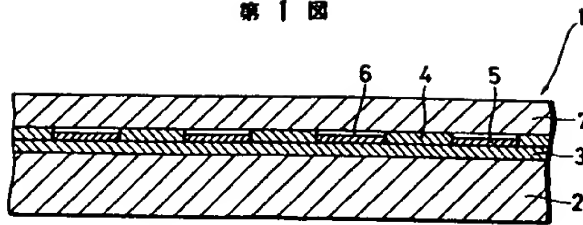
- 1 ..... 光記録媒体、
- 2, 2' ..... 基体、
- 3, 3' ..... 下地層、
- 4, 4' ..... トラック層、
- 5, 5' ..... 記録層、
- 6 ..... 空隙、
- 7 ..... 露体、
- 8 ..... 介在層

出願人 ティーディーケー株式会社

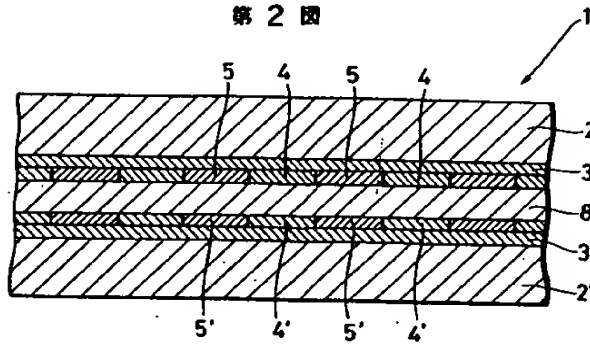
代理人 弁理士 石 井 陽 一



第1図



第2図



第1頁の続き

⑨発明者	高橋	一夫	東京都中央区日本橋1丁目13番1号	ティーディーケイ株
			式会社内	
⑩発明者	南波	憲良	東京都中央区日本橋1丁目13番1号	ティーディーケイ株
			式会社内	

昭和59年2月1日

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第138347号

2. 発明の名称

光起輝媒体

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 東京都中央区日本橋一丁目13番1号

名 称 (306) ティーディーケイ株式会社

代表者 大 成 寛

4. 代 理 人 〒101

住 所 東京都千代田区岩本町3丁目2番2号

千代田岩本ビル4階

☎864-4498 Fax. 864-6280

氏 名 (8286) 弁理士 石 井 陽 一

5. 補正の対象

願書

6. 補正の内容

願書の右上部に『特許法第38条ただし書の規定による特許出願』を加入し、『1. 発明の名称』の欄と『2. 発明者』の欄との間に、『1. 特許請求の範囲に記載された発明の図3』を加入する。